

## Обнаружение эффекта расслоения на чистые компоненты в смешанных кластерах Ar–Xe

А. Г. Данильченко<sup>1)</sup>, Ю. С. Доронин, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров

Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины, 61103 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 24 июля 2006 г.

Реализовано сочетание электронографических и оптических методик для изучения проблемы фазового равновесия в бинарных кластерах тяжелых инертных газов. Для системы Ar–Xe обнаружен не наблюдавшийся в массивных образцах эффект распада системы на чистые компоненты с образованием резкой границы между ксеноновым кором и аргоновой оболочкой.

PACS: 61.41.+w, 81.10.Aj

1. Согласно результатам обширных теоретических и экспериментальных исследований, структура и свойства микросистем, реализуемых в виде кластеров, могут существенно отличаться от свойств и структуры массивных образцов. Указанное обстоятельство в значительной мере обусловлено возросшей ролью флуктуаций в кластерах, изменившимся соотношением внутренних и поверхностных сил, а также вкладом энтропийного члена. В этой связи не исключено, что диаграммы состояния двухкомпонентных кластеров также не соответствуют фазовым диаграммам твердых растворов в массивных образцах.

В исследованиях свойств кластеров особую значимость имеют кластеры инертных газов [1–3]. Интерес к этим объектам обусловлен относительной простотой сил межатомного взаимодействия, носящих ван-дер-ваальсовский характер, что позволяет использовать эти вещества для критической проверки различных теоретических моделей и расчетов.

Как известно, фазовые диаграммы твердых растворов массивных кристаллов на основе отвердевших инертных газов исследовались достаточно подробно [4]. Установлено, что в случае тяжелых инертных газов Ar, Kr, Xe имеет место образование бинарных твердых растворов как с неограниченной, так и ограниченной растворимостью.

В противоположность этому двухкомпонентные кластеры инертных газов до настоящего времени остаются малоизученными. С целью сокращения указанного пробела была выполнена данная работа, в которой изучались двухкомпонентные, в основном Ar–Xe, кластеры, сформированные в сверхзвуковых струях. В работе реализовано сочетание оптических и электронографических измерений. Обнаружен не-

наблюдаемый в массивных образцах эффект распада системы Ar–Xe на чистые компоненты с образованием резкой интерфейсной границы между ксеноновым кором и аргоновой оболочкой.

2. Исследования проводились на свободных от подложки кластерах, полученных методом изоэнтропийного расширения сверхзвуковой газовой струи [5–7]. Струя инертного газа или смеси инертных газов истекала в вакуум через коническое сопло с диаметром критического сечения 0.34 мм, углом раствора конуса  $8.6^\circ$  и отношением площадей выходного сечения к критическому – 36.7. Для откачки газовой струи использовался конденсационный насос, охлаждаемый жидким водородом. С целью изменения размера кластеров давление  $P_0$  и температура  $T_0$  на входе в сопло варьировались в интервале 0.25–2.5 атм и 100–250 К. Концентрация примесного ксенона в смесях изменялась в интервале  $1 \cdot 10^{-3}$  – 2%. Зондирование кластерного пучка осуществлялось на расстоянии  $\approx 30$  мм от выходного сечения сопла.

Для исследования кластеров использовались оптическая и электронографическая методики. Оптическая диагностика кластеров проводилась по спектрам катодолюминесценции в спектральном интервале 6–11 эВ, где лежат характерные полосы излучения, эксимерных и эксиплексных молекул на основе Ar и Xe. Электронография позволяла наблюдать дифракционные картины от кластеров вплоть до значений вектора дифракции,  $s \approx 7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $|s| = \lambda^{-1} \cdot 4\pi \sin \nu$ , где  $\nu$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны электронов. Средний линейный характеристический размер кристаллических кластеров  $\delta(\text{ \AA})$  определялся по уширению дифракционных максимумов с помощью известного соотношения Селякова-Шеррера. В случае икосаэдрических чистых кластеров использовалось хорошо выполняющееся как для икосаэдрических, так и

<sup>1)</sup>e-mail: danylchenko@ilt.kharkov.ua

кристаллических кластеров соотношение Хагены [5], связывающее размер кластеров с величинами  $P_0$ ,  $T_0$  и параметрами сопла. Температура кластеров в зоне дифракции, определявшаяся по параметру решетки Ar и известной его зависимости от температуры, составляла  $\approx 40$  К.

3. Электронографические исследования проводились как на смешанных кластерах Ar–Xe (в отдельных случаях на смесях Ar–Kr), так и на чистых кластерах Ar. На рис.1 представлены участки на-

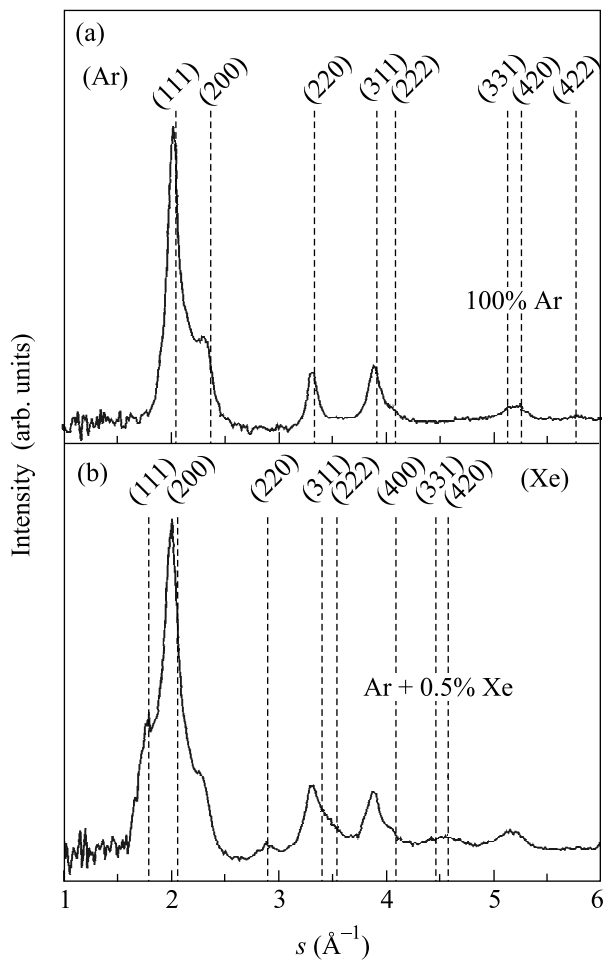


Рис.1. Дифрактограммы от кластеров, сформированных при адиабатическом расширении газа в вакуум: (а) – чистого аргона, (б) – газовой смеси Ar + 0.5 ат. Хе. Отмечены положения максимумов ГЦК структур Ar ( $a_{Ar} = 5.34$  Å) и Хе ( $a_{Xe} = 6.146$  Å)

блюдавшихся дифракционных картин для системы Ar–Xe. Дифрактограмма (а) соответствует чистому аргону, дифрактограмма (б) – смешанным кластерам, сформированным в газовой смеси, содержащей 0.5% ат. Хе. Характерное отличие представленных картин состоит в том, что в случае смешанных

кластеров на левом крыле наиболее интенсивного пика Ar  $s = 2$  Å<sup>-1</sup>, расположен дополнительный максимум, положение которого соответствует наиболее интенсивному максимуму (111) ксенона ( $s = 1.75$  Å<sup>-1</sup>).

Наблюдавшаяся особенность свидетельствует об отсутствии растворимости компонент и о сосуществовании в кластере двух агрегаций, одна из которых состоит из атомов Ar, а другая – из атомов Хе. Средний линейный размер кластера в этом случае составлял около 54 Å, что соответствует среднему числу атомов в кластере  $N \approx 2 \cdot 10^4$  ат/кластер. Размер ксеноновых и аргоновых областей внутри кластера оценивался по отношению интенсивностей максимумов  $I_{Xe}^{(111)}/I_{Ar}^{(111)}$ . При этом учитывалось, что атомный множитель дифрагированной интенсивности ксенона примерно в 5 раз больше атомного множителя аргона. Проведенная оценка показала, что количество ксенона составляет около 4 ат.% от общего числа атомов в кластере. Таким образом, согласно полученному результату, содержание ксенона в кластерах почти на порядок величины больше его концентрации в исходной газовой смеси.

Аналогичную степень обогащения смешанных кластеров компонентом с большей энергией связи мы наблюдали для смеси Ar–Kr. Следует отметить, что в этом случае, в отличие от смеси Ar–Xe, имело место формирование твердых растворов. Это видно из рис.2, где представлены участки дифрактограмм от кластеров чистого Ar и кластеров, сформированных в газовой смеси Ar + 2.5 ат.% Kr. Как видно из рисунка, дифракционная картина от смеси содержит одну систему дифракционных максимумов, сходную с картиной от чистого Ar. Однако в случае кластеров Ar–Kr положения дифракционных пиков смещены в сторону меньших значений  $s$ , что свидетельствует об увеличении параметра решетки,  $a$ , следовательно, об образовании твердого раствора замещения. Как показал анализ данных, постоянная решетки смешанных кластеров составляет  $a_{Ar-Kr} = 5.42$  Å, что на 1.5% больше значения для чистого аргона,  $a_{Ar} = (5.340 \pm 0.005)$  Å. Полученный результат указывает на формирование твердого раствора замещения, содержащего 25 ат.% Kr, что на порядок величины больше его концентрации в газовой смеси<sup>2)</sup>

Таким образом, в смешанных кластерах Ar–Xe имеет место распад твердого раствора на две фазы. Поскольку относительная погрешность определе-

<sup>2)</sup>Значительное обогащение смешанных кластеров аргоном мы также наблюдали в недавних экспериментах со сверхзвуковыми струями газовых смесей N<sub>2</sub>–Ar.

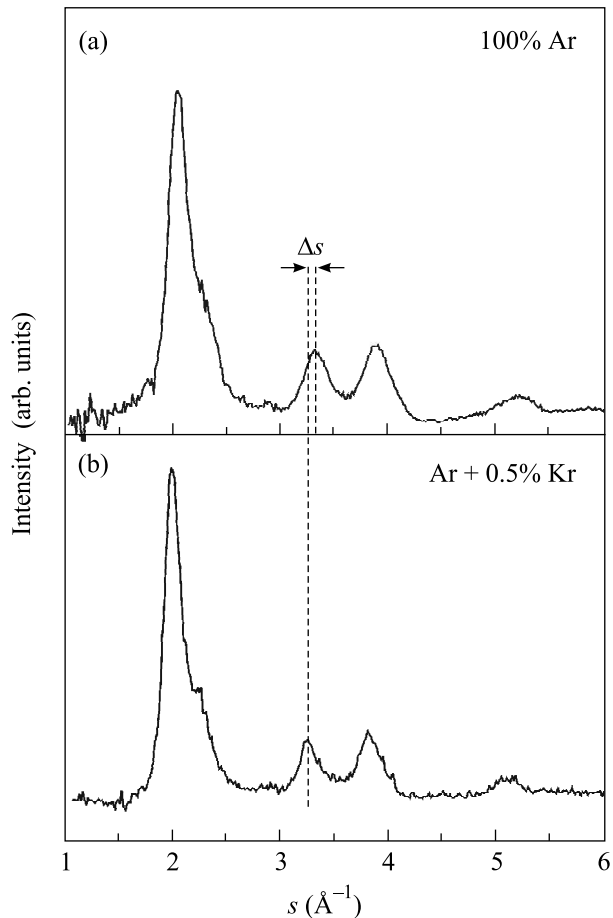


Рис.2. Дифрактограммы от кластеров, сформированных при адиабатическом расширении газа в вакуум: (a) – чистого аргона, (b) – газовой смеси Ar + 2.5 ат. Кг. Сдвиг  $\Delta s$  указывает на образование твердого раствора в смешанных Ar–Kr кластерах

ния положений дифракционных максимумов  $\Delta s/s$  и  $\Delta a/a \approx 0.1\%$ , то согласно известному правилу Вегарда можно утверждать, что содержание второго компонента в сосуществующих фазах не превышает 1%.

Для выяснения возможности полного распада системы на чистые компоненты были проведены измерения спектров катодолюминесценции кластеров. Как известно, спектры катодолюминесценции конденсированных инертных газов в вакуумной ультрафиолетовой области позволяют определять крайне малое количество ( $\sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$  ат.%) примесных атомов, внедренных в матрицу [8].

В оптических исследованиях использовались кластеры, средний размер которых по электронографическим данным составлял 400–500 ат/кластер. Агрегации формировались в Ar–Xe-газовых смесях, в которых концентрация Xe варьировалась от  $10^{-3}$  до 2%. Базируясь на ранее изложенном эффекте

обогащения можно утверждать, что среднее содержание Xe в кластерах примерно в десять раз превышает его содержание в исходной газовой смеси при 0.5% и более. Наиболее информативные спектры свечения Ar–Xe-смеси расположены в вакуумной ультрафиолетовой области 6–10 эВ. Эти спектры формируются эксимерными центрами типа  $(Ar_2)^*$ ,  $(Xe_2)^*$ , зарядовыми эксимерными центрами  $(Ar_4^+)^*$ ,  $(Xe_4^+)^*$ , а также гетероатомными центрами  $(XeAr)^*$ . Указанные центры формируются как в собственной матрице, так и в матрице растворителя и, следовательно, могут давать информацию о фазовом расслоении.

На рис.3 представлены характерные спектры свечения смешанных кластеров с концентрацией Xe в га-

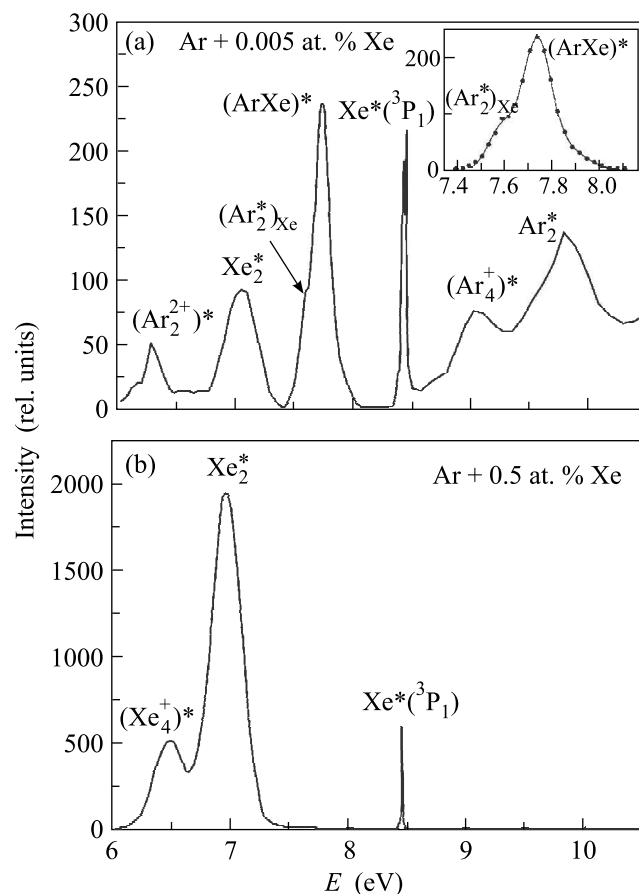


Рис.3. Спектры катодолюминесценции смешанных Ar–Xe кластеров: (a) – концентрация ксенона в исходной газовой смеси 0.005%. На вставке в большем масштабе показан участок спектра вблизи 7.7 эВ. (b) – концентрация ксенона в газовой смеси 0.5%

зовой смеси  $5 \cdot 10^{-3}$  и 0.5% ат. Символами обозначены центры излучения, ответственные за возникновение конкретных полос. Зависимости тушения полос све-

чения от концентрации Хе для молекул  $\text{Ar}_2^*$ ,  $(\text{Ar}_4^+)^*$ ,  $(\text{ArXe})^*$ ,  $(\text{Ar}_2^*)_{\text{Xe}}$  показаны на рис.4.

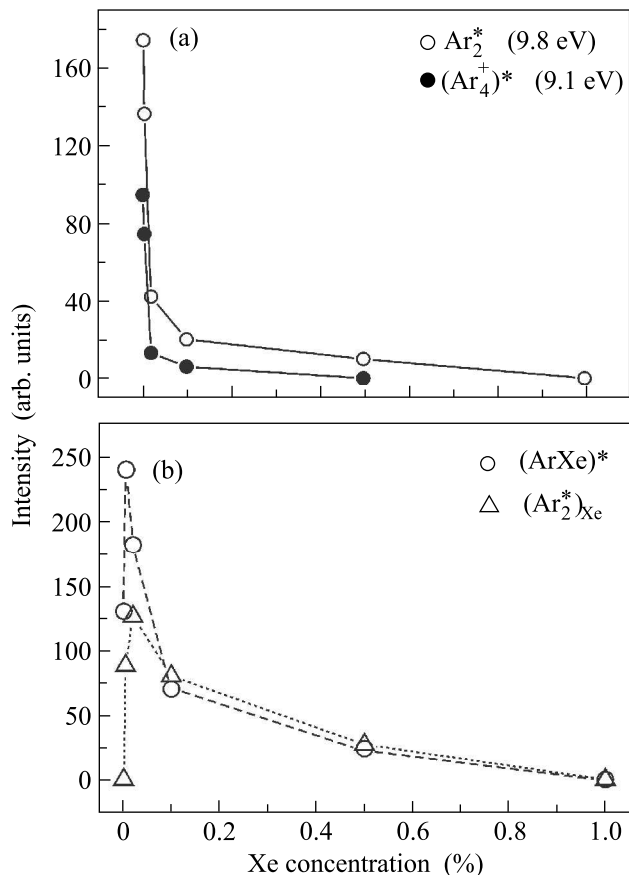


Рис.4. Кривые тушения Ar и Ar–Xe молекулярных центров в смешанных кластерах в зависимости от концентрации ксенона в исходной газовой смеси: (а) – центры  $\text{Ar}_2^*$  и  $(\text{Ar}_4^+)^*$ , (б) –  $(\text{ArXe})^*$  и  $(\text{Ar}_2^*)_{\text{Xe}}$

Основываясь на результатах работ [9–11], коротко проанализируем природу полос свечения. Полосы 9.8 эВ и 9.0 эВ относятся к нейтральной молекуле  $\text{Ar}_2^*$  и заряженному комплексу  $(\text{Ar}_4^+)^*$ , излучающих в собственной матрице аргона. Полоса 7.75 эВ обусловлена излучением гетероатомной молекулой  $(\text{ArXe})^*$ , которая может образовываться, как в аргоновой, так и ксеноновой матрице. Полоса 7.6 эВ, обозначенная символом  $(\text{Ar}_2^*)_{\text{Xe}}$ , принадлежит излучению  $\text{Ar}_2^*$  в ксеноновой матрице. Полосы 7.1 эВ и 6.5 эВ относятся к излучению  $(\text{Xe}_2)^*$  и  $(\text{Xe}_4^+)^*$  в собственной матрице. Такое разнообразие полос свечения позволяет с высокой точностью проследить структурное состояние бинарных кластеров.

Рассмотрение результатов эксперимента целесообразно начать с рис.4а. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации ксенона происходит резкое, практически пороговое, тушение возбужденных

центров аргона, одновременно сильно возрастает интенсивность свечения ксеноновых центров. Такое поведение свидетельствует о том, что в каждом кластере находится Хе, перехватывающий энергию от более высоколежащих уровней возбужденного Ar. Данный результат убедительно доказывает, что кластерный пучок состоит из смешанных кластеров Ar–Xe, а не из совокупности кластеров этих атомов.

Как видно из рис.4б, начиная с концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  ат.% Хе, резко ослабляется свечение молекул  $(\text{Ar}_2^*)_{\text{Xe}}$  и  $(\text{ArXe})^*$ , характерных для Ar–Xe-раствора. Можно полагать, что при этой концентрации формируется энергетически выгодный ксеноновый кор, тогда как поверхностноактивные атомы Ar образуют оболочку кластера. Процесс формирования кора завершается при концентрациях Хе в газовой смеси  $\approx 0.5\%$ . Начиная с этой и при больших концентрациях Хе, наблюдается свечение только ксенонового кора, см. рис.3б.

Таким образом, полученные нами электронографические и оптические данные показывают, что при кластеризации газовой смеси Ar–Xe образуются кластеры с хорошо выраженным ксеноновым кором и резкой границей между ним и аргоновой оболочкой<sup>3)</sup>. Чувствительность оптического метода позволяет оценить количество атомов Хе, которое могло остаться в аргоновой оболочке. Рассмотрим, например, случай 1 ат.% Хе в газовой смеси, что соответствует 10% в кластере. Учитывая то, что в экспериментах использовались кластеры со средним размером 400–600 ат/кластер (4–5 заполненных оболочек в икосаэдре), это количество ксенона будет соответствовать 40–50 ат/кластер (2 заполненные оболочки икосаэдрического кора). Свечение молекул, формирующихся в растворе, мы можем надежно фиксировать, когда концентрация Хе в газовой смеси составляет  $5 \cdot 10^{-3}\%$  ( $5 \cdot 10^{-3}\%$  в кластере). Поэтому мы можем фиксировать единичные атомы Хе в аргоновых оболочках кластеров (общее число кластеров в пучке составляет  $10^{13}$ – $10^{14}$  [5]). Таким образом, мы можем с высокой надежностью утверждать, что в бинарных Ar–Xe-кластерах происходит распад системы на чистые компоненты. Такой распад не наблюдался в массивных образцах, полученных конденсацией этой смеси на криоподложку. Согласно электронографическим [12] и рентгеновским [4] данным, в этом случае ниже 70 К имеет место распад на две фазы с содержанием примесного компонента 7–10%. Однако

<sup>3)</sup>Из-за значительного количества тепла, выделяющегося при конденсации газа, формирование кора, по-видимому, начинается в сопле в жидком кластере путем диффузии.

при реализации такого распада мы имели бы десятки атомов Хе в аргоновой оболочке каждого кластера, что в действительности не наблюдается.

Полная нерастворимость в бинарных кластерах Ar–Хе может быть обусловлена специфическими свойствами наноагрегаций [13]. Теоретические предпосылки такого распада в двухкомпонентных кластерах инертных газов представлены в работе [2]. Возможна также и альтернативная точка зрения. Не исключено, что диаграмма состояния для массивных образцов Ar–Хе, полученных конденсацией газовых смесей на подложку, соответствует неравновесному состоянию. Результаты наших экспериментов должны отражать равновесную ситуацию в кластерах, поскольку их формирование в сверхзвуковых струях проходит через жидкое состояние. В связи с этим было бы интересно определить диаграмму состояния для массивных кристаллов Ar–Хе, выращенных из жидкой фазы, а также провести исследования крупных кластеров этой системы, свойства которых должны быть близкими свойствам массивных образцов.

Основные итоги исследований, проведенных на смешанных Ar–Хе-кластерах можно сформулировать следующим образом:

1. Обнаружен эффект значительного обогащения кластеров, по сравнению с газовым составом, компонентом с большей энергией межатомной связи. По-видимому, эффект носит универсальный характер, поскольку мы наблюдали его также в кластерах Ar–Kr и Ar–N<sub>2</sub>. Это открывает новые подходы к пониманию процесса формирования смешанных кластеров в сверхзвуковых струях.

2. Экспериментально показано, что в смешанных Ar–Хе-кластерах происходит распад системы на чистые компоненты с образованием резкой интерфейс-

ной границы между ксеноновым кором и аргоновой оболочкой. Для массивных образцов этой системы существующая фазовая диаграмма исключает такой распад. Возможно, что наблюдавшийся распад обусловлен специфическими свойствами микросистемы Ar–Хе.

Авторы выражают благодарность А.Г. Белову и Е.В. Савченко за полезное обсуждение результатов, а также В.Л. Вакуле за помощь в работе.

1. P. C. Berri, B.M. Smirnov, УФН **175**, 367 (2005).
2. A. S. Clarke, R. Kapral, and G. N. Patey, J. Chem. Phys. **101**, 2432 (1994).
3. R. von Pierowski, M. Rutzen, K. von Haeften et al., Z. Phys. D **40**, 22 (1997).
4. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, I. Ya. Minchina, and L. D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell house INC, New York, 1996.
5. V. P. Krainov and M. B. Smirnov, Phys. Rep. **370**, 237 (2002).
6. А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, ЖЭТФ **125**, 222 (2004).
7. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко, ФНТ **20**, 961 (1994).
8. I. Ya. Fugol, Adv. in Phys. **37**, 1 (1988).
9. Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, Ю. С. Доронин, А. М. Патнер, Оптика и спектроскопия **70**, 1015 (1991).
10. T. Griegel, H. W. Drotleff, J. W. Hammer, and K. Petkau, J. Chem. Phys. **93**, 4581 (1990).
11. A. Gedanken, B. Raz, and J. Jortner, J. Chem. Phys. **59**, 5471 (1973).
12. S. I. Kovalenko and E. I. Indan, Phys. Stat. Sol. **13**, 235 (1972).
13. M. Tchapyguine, M. Lundwall, M. Gisselbrecht et al., Phys. Rev. A **69**, 031201(R) (2004).